

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06268257 A**

(43) Date of publication of application: **22.09.94**

(51) Int. Cl

H01L 33/00

(21) Application number: **05079045**

(22) Date of filing: **12.03.93**

(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA SHUJI
IWASA SHIGETO**

**(54) GALLIUM NITRIDE COMPOUND
SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT**

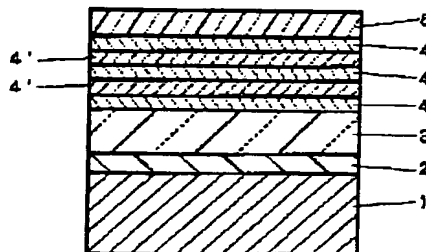
and an N-type GaN layer respectively.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable a light emitting layer to be enhanced in crystallinity and emission output by a method wherein a multilayered film is composed of layers specified in thickness.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 is made to grow on a sapphire substrate 1, and an N-type Si-doped GaN layer 3 is grown thereon. Thereafter, an $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ layer 4 is grown as a well layer, and furthermore an $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ layer 4' is grown as a barrier layer. The layers 4 and 4' are alternately laminated to form a multilayered film by repeatedly carrying out the above processes. The layers 4 and 4' forming a multilayered film are so set as to be as thick as 5 to 50 \AA . Then, a P-type Mg-doped GaN layer 5 is made to grow, and then the substrate 1 is taken out of a reaction vessel and annealed to lessen the uppermost P-type GaN layer more in resistance. The P-type GaN layer 5 and a multilayered film of a wafer obtained as above are partially etched to make the N-type GaN layer exposed, and an ohmic electrode is provided to a P-type GaN layer



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-268257

(43) 公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int. Cl. ⁵

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-79045

(22) 出願日 平成5年(1993)3月12日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 成人

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

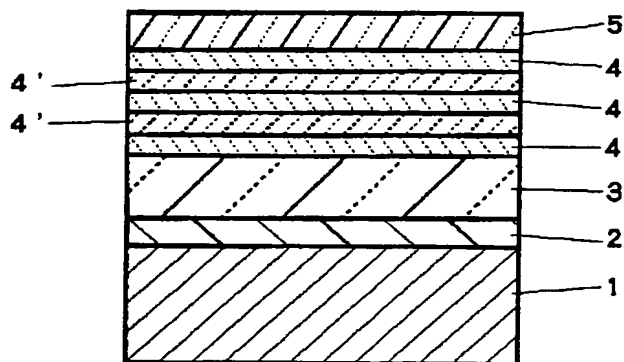
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の発光出力をさらに向上させる。

【構成】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、X値の異なる $In_xGa_{1-x}N$ (但し、Xは $0 < X < 1$) 層が交互に積層された多層膜層を発光層として具備する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記多層膜層を構成する $In_xGa_{1-x}N$ 層の各膜厚は50Åストローム～500Åストロームの範囲である



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、Xは $0 < X < 1$ ）層が交互に積層された多層膜層を発光層として具備する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記多層膜層を構成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の各膜厚は5オングストローム～50オングストロームの範囲であることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層は $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$ （但し、Yは $0 < Y \leq 1$ ）よりなり、前記p型窒化ガリウム系化合物半導体層は $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$ （但し、Zは $0 < Z \leq 1$ ）よりなることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層のX値は $0 < X < 0.5$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN 、 GaAlN 、 InGaN 、 InAlGaN 等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが $1.95\text{eV} \sim 6\text{eV}$ まで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーピングした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】 MIS構造の発光素子は一般に発光出力が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、i型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特願平3-357046号でi型窒化ガリウム系化合物半導体層を 400°C 以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子はMIS構造、p-n接合両面から研究が進められているが、例えば GaN のp-n接合を用いたホモ構造の発光素子でも発光出力は数 μW ～数十 μW でしかなく、実用化するには未だ不十分であった。従って本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の発光出力をさらに向上させること

にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 我々は窒化ガリウム系化合物半導体発光素子をp-n接合を用いたダブルヘテロ構造とし、さらに、その発光層を特定の膜厚の窒化ガリウム系化合物半導体を用いた多層膜構造とすることにより上記問題が解決できることを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間に、X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、Xは $0 < X < 1$ ）層が交互に積層された多層膜層を発光層として具備する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記多層膜層を構成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の各膜厚は5オングストローム～50オングストロームの範囲であることを特徴とする。

【0006】 本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型窒化ガリウム系化合物半導体層には、 GaN 、 GaAlN 、 InGaN 、 InAlGaN 等、ノンドープ（無添加）の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドープの窒化ガリウム系化合物半導体に例えばSi、Ge、Te、Se等のn型ドーパントをドーピングしてn型特性を示すように成長した層を用いることができる。特に、n型窒化ガリウム系化合物半導体は、その組成をインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体とするよりも、 $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$ （但し、Yは $0 < Y \leq 1$ ）とした二元混晶、あるいは三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする方が、結晶性に優れたn型結晶が得られるため発光出力が増大しさらに好ましい。

【0007】 また、p型窒化ガリウム系化合物半導体層には前記したノンドープの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えばZn、Mg、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドーピングしてp型特性を示すように成長した層を用いることができる。このp型窒化ガリウム系化合物半導体層も、特にその組成をインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体とするよりも、 $\text{Ga}_z\text{Al}_{1-z}\text{N}$ （但し、Zは $0 < Z \leq 1$ ）とした二元混晶、あるいは三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする方が、結晶性がよく、より低抵抗なp型結晶が得られやすくなるため好ましい。さらに、p型窒化ガリウム系化合物半導体層をさらに低抵抗化する手段として、前記した特願平3-357046号に開示するアニーリング処理を行ってもよい。低抵抗化することにより発光出力をより向上させることができる。

【0008】 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は、X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ （但し、Xは $0 < X < 1$ ）層を交互に積層した多層膜層構造とし、その多層膜を構成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の各膜厚は5オングストローム～50オングストロームの範囲に調整する必要がある。X値の異なる $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を交互に積層することにより、多層膜が量子井戸構造となり、発光出力を増大させると共に、n型窒化

ガリウム系化合物半導体および、p型窒化ガリウム系化合物半導体との格子定数不整を緩和することができる。また、多層膜とせず単一の InGaIn 層で形成したものよりも、結晶中の格子欠陥が少なくなり、結晶性が向上する。さらに、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の膜厚を5オングストローム～50オングストロームの範囲に調整することにより、発光出力を向上させることができる。なぜなら、この範囲に膜厚を調整することにより、多層膜を構成する $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の格子欠陥を少なくすることができ、結晶性が向上するため、発光出力が増大する。 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の膜厚は、例えばMOCVD法を用いた成長方法であると、原料ガスであるGa源の流量を調整したり、また成長時間を調整することにより調整可能である。また、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の組成比は原料ガスであるIn源のガス流量、または成長温度を調整することにより調整可能である。さらに、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層にn型ドーパント、p型ドーパントをドーピングして成長させてもよいことはいふまでもない。

【0009】各 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層のX値は $0 < X < 0.5$ の範囲に調整することが好ましい。X値が0.5以上では結晶性に優れた $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層が得られにくく、発光効率に優れた発光素子が得られにくくなるため、X値は0.5未満が好ましい。また、現在、実用化されていない青色発光素子を実現するためには上記範囲に調整する必要がある。

【0010】

【作用】例えば、n型GaIn層と、膜厚100オングストロームの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層と、p型GaIn層とを順に積層したダブルヘテロ構造の発光素子の場合、GaInの格子定数はおよそ3.19オングストローム、 In_xN の格子定数はおよそ3.54オングストロームであり、この構造の発光素子では、GaIn層と $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層との界面の格子定数不整が2.2%近くもある。このため、GaIn層と $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層との界面でミスフィットによる格子欠陥が発生し、発光層である $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層の結晶性が悪くなるため、発光出力が低下する原因となる。

【0011】しかしここで、本発明のように $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層を、例えば井戸層として膜厚20オングストロームの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層3層と、障壁層として膜厚20オングストロームの $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 層2層とを交互に積層し、発光層の総膜厚100オングストロームの量子井戸構造の多層膜とした場合（つまり、n型GaIn層+井戸層+障壁層+井戸層+障壁層+井戸層+p型GaIn層の発光素子構造）、発光層である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は平均の組成として $\text{In}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$ 層となり、GaIn層との界面の格子定数不整は約1.3%となり緩和される。しかも、井戸層である $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層のところで発光するため、発光波長はほとんど変わらない。したがって、多層膜全体を一つの発光層とした場合

に、格子定数不整が緩和されるため、その分、発光層の結晶性が向上し、全体として格子欠陥の少ない InGaIn 層を発光層とできるため、発光出力が増大する。

【0012】図2に、上記発光素子（n型GaIn層+ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ + $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ + $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ + $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ + $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ + p型GaIn層）において、多層膜の各膜厚を同一とした場合、その膜厚と、発光素子の相対発光出力との関係を示す。この図に示すように、膜厚を5オングストローム～50オングストロームとした $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を積層した多層膜を発光層とする発光素子は90%以上の発光出力を有しており、その範囲外では急激に出力が低下する傾向にある。その理由は前記したように、厚膜の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を多層膜とすると、一つの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層中に格子欠陥ができやすくなるため出力が低下すると考えられる。

【0013】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0014】【実施例1】サファイア基板1を反応容器内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGaInよりなるバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0015】バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーピングしたn型GaIn層4を4μm成長させる。

【0016】n型GaIn層4成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニアを用い、井戸層として $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層4を20オングストローム成長させる。次に、TMIの流量を1/5に減らすことにより、障壁層として $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 層4'を20オングストロームの膜厚で成長させる。この操作を繰り返して、各20オングストロームの膜厚で第1に $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層4、第2に $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 層4'、第3に $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層4、第4に $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 層4'、第5に $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層4を交互に積層した総膜厚100オングストロームの多層膜を成長させる。

【0017】次に、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGとアンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、Mgをドーピングしたp型GaIn層5を0.8μm成長させる。

【0018】 p型Ga_{0.9}N層5成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga_{0.9}N層をさらに低抵抗化する。以上のようにして得られた発光素子の構造を示す断面図を図1に示す。

【0019】 以上のようにして得られたウエハのp型Ga_{0.9}N層5と多層膜層の一部をエッチングにより取り除き、n型Ga_{0.9}N層3を露出させ、p型Ga_{0.9}N層と、n型Ga_{0.9}N層とにオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて800μW、発光波長410nmと、十分実用レベルに達していた。

【0020】 【実施例2】 実施例1において、多層膜層のそれぞれの成長時間を2.5倍にして、In_{0.2}Ga_{0.8}N層を50オングストローム、In_{0.04}Ga_{0.96}N層を50オングストロームの膜厚で成長する他は同様にして発光ダイオードを得たところ、発光出力は20mAにおいて720μW、発光波長410nmであった。

【0021】 【実施例3】 実施例1のn型Ga_{0.9}N層3、およびp型Ga_{0.9}N層5を成長させる工程において、原料ガスに新たにTMA（トリメチルアルミニウム）を加えて成長させ、n型Ga_{0.9}N層を同じくSiをドーパしたn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層とし、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層とする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、発光出力、発光波長とも実施例1とほぼ同等であった。

【0022】 【比較例1】 実施例1において、多層膜層のそれぞれの成長時間を3倍にして、In_{0.2}Ga_{0.8}N層を60オングストローム、In_{0.04}Ga_{0.96}N層を60オングストロームの膜厚で成長する他は同様にして発

光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力は360μWであった。

【0023】 【比較例2】 実施例1において、多層膜層を成長する代わりに単一のIn_{0.2}Ga_{0.8}N層を100オングストロームの膜厚で成長する他は同様にして発光ダイオードを得たところ、20mAにおいて発光出力180μW、発光波長420nmであった。

【0024】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p-n接合を利用したダブルヘテロ構造とし、さらに発光層を限定された膜厚のIn_{0.2}Ga_{0.8}N層よりなる多層膜としているため、n型窒化ガリウム系化合物半導体層、及びp型窒化ガリウム系化合物半導体層とのミスフィットが小さくなり、発光層全体の結晶性が向上する。それにより、発光出力が飛躍的に向上し、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を十分な実用レベルにまですることができる。

【図面の簡単な説明】

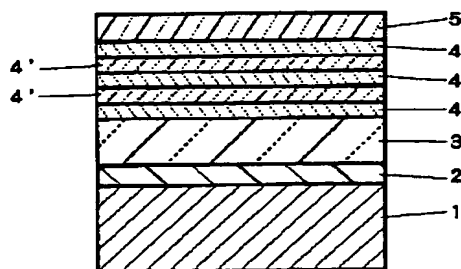
【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

【図2】 本発明の一実施例に係る発光素子における多層膜の各膜厚と、発光素子の相対発光出力との関係を示す図。

【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 Ga_{0.9}Nバッファ層
- 3 n型Ga_{0.9}N層
- 4 In_{0.2}Ga_{0.8}N層
- 4' In_{0.04}Ga_{0.96}N層
- 5 p型Ga_{0.9}N層

【図1】



【図2】

